

# Avaliação do Risco Ambiental de Materiais Contaminados na Planície Aluvionar de uma Unidade Metalúrgica

C. Pinho<sup>1,2</sup>, R. Fonseca<sup>1,2</sup>, J. Carneiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de Évora, Escola de Ciências e Tecnologias, Departamento de Geociências, Instituto de Ciências da Terra (ICT)

<sup>2</sup>Laboratório AmbiTerra – Rua da Barba Rala, n.º 1, Parque Industrial e Tecnológico, 7005-345 Évora

Autor a contactar: c\_pinho@uevora.pt (910460296), rfonseca@uevora.pt, jcarneiro@uevora.pt

## Resumo

A ocorrência antrópica de metais em meio natural relaciona-se maioritariamente com a existência e funcionamento de atividades industriais. A unidade metalúrgica de Três Marias da Votorantim Metais S.A., localizada no estado Brasileiro de Minas Gerais, produz ligas de zinco desde o final dos anos 60. O seu funcionamento tem provocado diversos impactos ambientais na sua área envolvente, nomeadamente solos e sedimentos. Este estudo tem como objetivo avaliar e discutir a extensão da contaminação na zona aluvionar do córrego Consciência, afluente do rio São Francisco, através da análise geoquímica dos sedimentos da planície aluvionar, de forma a avaliar qual(is) a(s) técnica(s) de remediação ambiental mais adequada(s) para implementação na região. A caracterização geoquímica da zona aluvionar já referida revelou uma elevada contaminação em As e metais (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn), muito acima dos níveis críticos e com elevada biodisponibilidade. Neste contexto considerou-se como técnica(s) mais adequadas, que deverão ser objeto de estudo mais detalhado, a aplicação de capping e a construção de uma barreira reativa permeável para a qual será encaminhada a água subterrânea que percola toda a zona aluvionar.

**Palavras-chave:** Biodisponibilidade, Caracterização geoquímica, Fator de enriquecimento, Metais, Técnicas de remediação.

## Abstract

*Anthropogenic occurrence of metals in a natural environment is mainly related to the existence and functioning of industrial activities. The Três Marias metallurgical unit of Votorantim Metais S.A., located in the Brazilian state of Minas Gerais, has been producing zinc alloys since the late 1960's. Its operation has caused several environmental impacts in its surroundings, namely soils and sediments. This study aims to evaluate and discuss the extent of contamination in the alluvial plain of Consciência waterway, a tributary of the São Francisco River, through geochemical analysis of the sediments, in order to evaluate the most appropriate environmental remediation technique(s) to implement in the area alluvial. The geochemical characterization of this area revealed a high contamination in metals (Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn) and As, above the critical levels, most of which having high bioavailability. In this context it was considered as most appropriate technique(s), which should be subject a more detailed study, the application of capping and the construction of a permeable reactive barrier to which will be routed to groundwater percolating the entire zone.*

**Keywords:** Bioavailability, Geochemical characterization, Enrichment factor, Metals, Remediation techniques.

## 1. Introdução

A contaminação de solos, linhas de água e zonas aluvionares em metais e metalóides é muito frequente, estando essencialmente associada à deposição

de compostos tóxicos, ricos nos elementos mencionados, nos solos que resultaram de atividades antrópicas (Wuana, *et al.*, 2011). O conhecimento da mobilidade dos metais e metalóides no meio é indispensável para uma avaliação rigorosa dos riscos e perigos

geoquímicos nos solos associados à presença de teores elevados destes elementos, consistindo numa importante ferramenta de controlo e monitorização da poluição ambiental. Embora a análise total de um elemento químico permita a identificação da contaminação, é através do estudo das suas formas químicas de ocorrência no meio que é possível estimar a sua mobilidade, biodisponibilidade e ecotoxicidade no ambiente (Lu *et al.*, 2003; Davidson *et al.*, 2004; Cappuyns *et al.*, 2007). Desta forma, a identificação da perigosidade ambiental de um determinado elemento químico é mais precisa através do estudo parcial e fracionado, ligado às fases móveis, em comparação com a sua análise total. O método de digestão por *Aqua Regia* de amostras sólidas constitui uma aproximação simples à determinação de fases móveis. Este método consiste na digestão de amostras em solução ácida de ácido clorídrico (HCl) e ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), na proporção de 3:1 quando otimizado, produzindo uma fração residual rica em minerais silicatados geologicamente estáveis e, portanto, não considerados influenciadores na determinação da fração móvel (Pinho, 2013). Uma das desvantagens desta metodologia é a obtenção de dados pouco específicos, principalmente em casos de estudo de riscos e perigos ambientais e evolução de contaminação e, por conseguinte, estudos de recuperação de materiais contaminados.

A área em estudo, localizada no estado Brasileiro de Minas Gerais, encontra-se contaminada em metais potencialmente tóxicos, destacando-se o Zn, o Ni, Cd, Co, o Cr, o Cu, o Pb e As (metaloide), estando esta contaminação associada, essencialmente, à presença e funcionamento da unidade industrial local. Um dos objetivos deste trabalho insere-se na execução de uma proposta de remediação ambiental, tendo em conta os resultados de um estudo de caracterização geoquímica dos solos e sedimentos da planície aluvionar, onde se insere a área industrial, de forma a impedir o alastramento dos atuais níveis de contaminação presentes na bacia do córrego/ribeiro Consciência para o rio São Francisco, rio de grande extensão, que atravessa vários Estados Brasileiros.

A investigação e identificação de técnicas alternativas para a remediação e/ou recuperação de solos a baixo custo e com tempos de execução viáveis, tornam-se necessárias, e são atualmente de elevada importância (U.S.EPA, 2008). A recuperação ambiental da área em estudo só se conseguirá mediante a apresentação e aplicação de propostas de remediação para a zona afetada com recurso a

técnicas de remediação inovadoras acompanhadas de práticas de engenharia natural e, simultaneamente, contribuir para uma remediação sustentável em termos ambientais e paisagísticos. A remediação de solos e de águas subterrâneas consiste, geralmente, numa tarefa complexa que exige a colaboração de equipas multidisciplinares de profissionais qualificados, com experiência na elaboração de diagnósticos precisos e na definição da tecnologia mais adequada de forma a assegurar os padrões pré-estabelecidos em projeto. O conhecimento das tecnologias atuais de remediação, das suas limitações, da viabilidade económica da sua utilização e da sua aplicabilidade relativamente aos tipos de solos, às questões hidrogeológicas e à natureza dos contaminantes são fatores determinantes para o sucesso do programa de remediação. A solução implementada deve ser aplicada tendo em conta as condições intrínsecas e únicas do local contaminado (Carvalho, 2008). Como exemplo de uma tecnologia de remediação tem-se a utilização de materiais reativos inovadores no enchimento de barreiras reativas permeáveis (BRP's) ou a biorremediação (Carvalho, 2008). O sucesso de uma técnica ou do conjunto de técnicas utilizadas passa, primeiro, pelo controlo da fonte de contaminação, sendo que a sua aplicabilidade depende, não apenas da natureza dos contaminantes, mas também das características intrínsecas dos materiais geológicos (Reis, *et al.*, 2007). Na figura 1 encontram-se esquematizadas as principais técnicas de remediação utilizadas e apropriadas para cenários de contaminação por metais potencialmente tóxicos, tanto em solos como em águas.

## 2. Enquadramento

### 2.1. Enquadramento geográfico

A área em estudo, localiza-se no município de Três Marias, no Estado de Minas Gerais, (Brasil) e integra a bacia hidrográfica do rio São Francisco, estando a unidade industrial Votorantim Metais S.A. localizada junto à margem do referido rio. A zona em estudo tem uma área aproximada de 3 km<sup>2</sup>, encontra-se a 563 m de altitude e dista cerca de 3 km da cidade de Três Marias e, aproximadamente, 4 km da barragem com o mesmo nome. A unidade industrial é limitada a norte pelo córrego Consciência, a sul pelo córrego Barreiro Grande, a oeste pelo rio São Francisco e a Este pela cidade de Três Marias (Fig. 2).

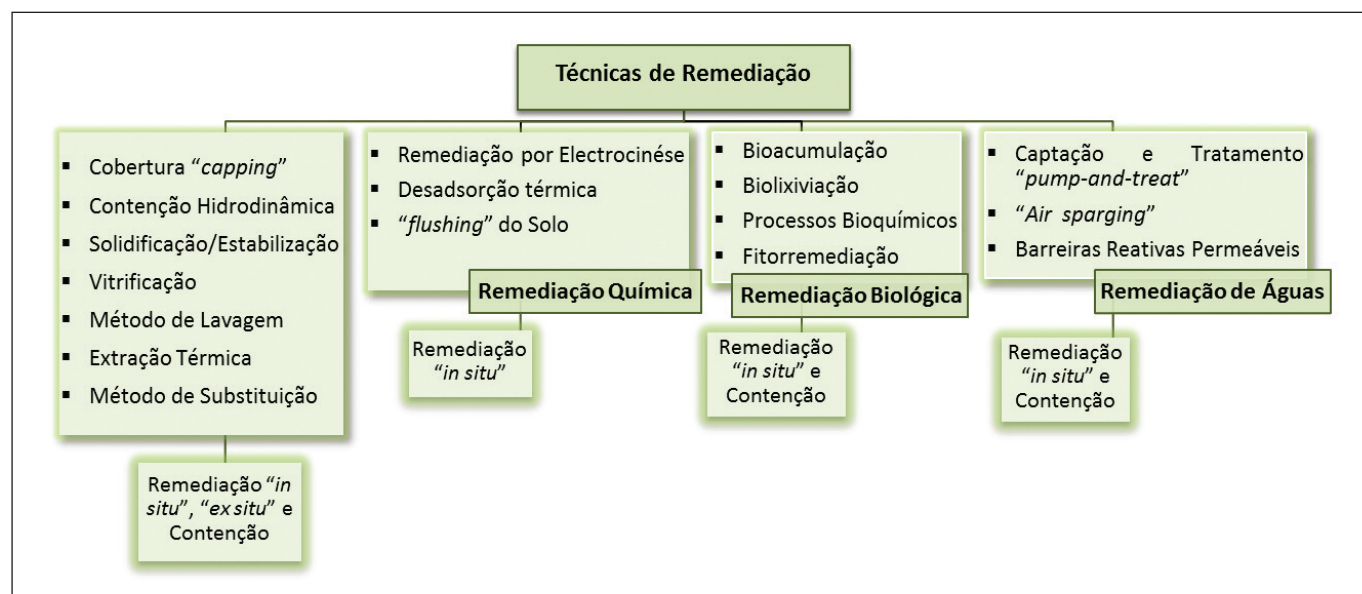


Figura 1 – Esquematização das principais técnicas de remediação utilizadas em meios contaminados por metais potencialmente tóxicos.

Figure 1 – Schematization of the main remediation techniques used in media contaminated by potentially toxic metals.



Figura 2 – Localização da área em estudo (Google Earth, imagem de 20.08.2013).

Figure 2 – Location of the study area (Google Earth, image of 08.20.2013).

## 2.2. Enquadramento geológico

Geologicamente a área em estudo encontra-se inserida na Formação de Três Marias, pertencente ao Grupo Bambuí (Fig. 3). Este grupo constitui a

unidade característica da bacia, incorporando frações de rochas carbonatadas alteradas, sendo dividido nas formações sedimentares, designadas de Carrancas, Sete Lagoas, Samburá, Serra de Santa Helena, Serra da Saudade e Três Marias de acordo com Ribeiro



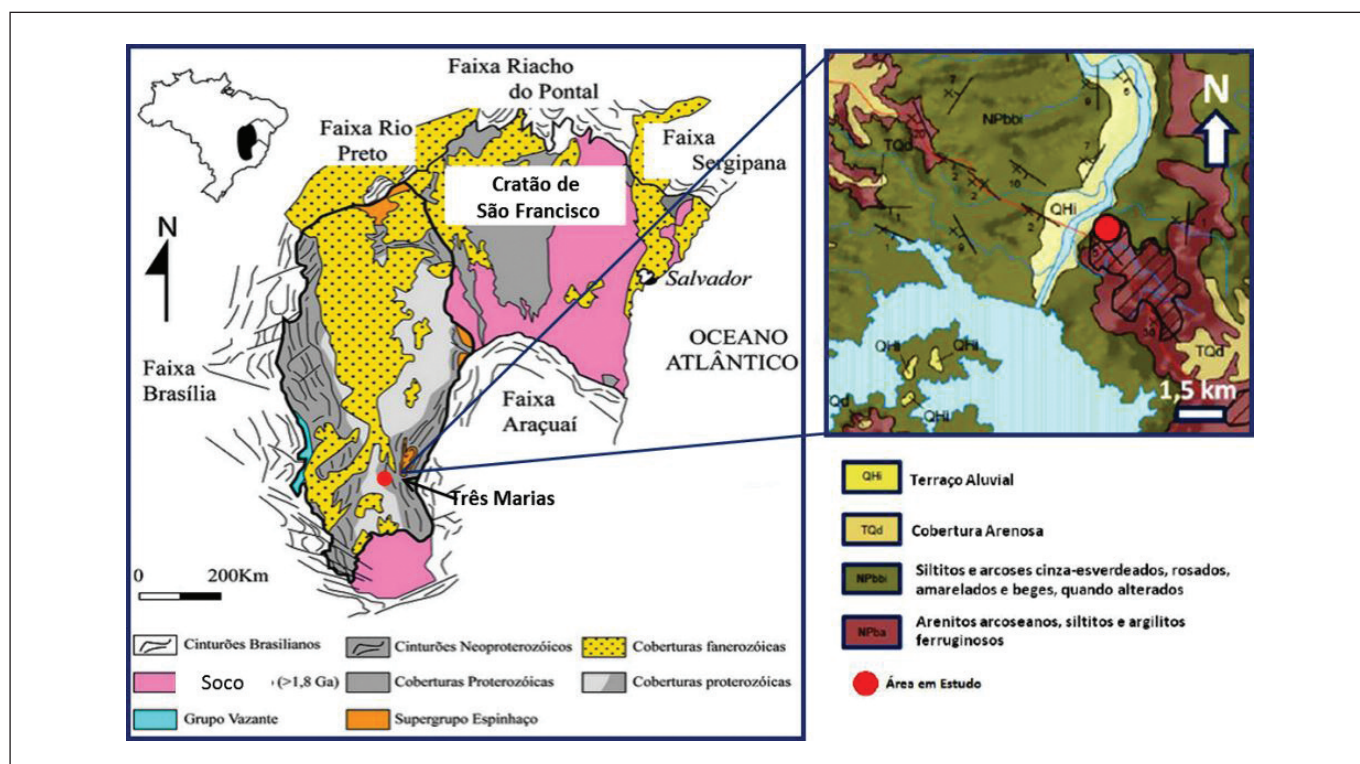


Figura 3 – Enquadramento geotectónico da área em estudo no Cratão de São Francisco (Adaptado de Flickriver em: 11.04.2016; Dias, N. 2014).

Figure 3 – Geotectonic framing of the study area on the São Francisco Card (Adapted from Flickriver on: 11.04.2016; Dias, N. 2014).

(2010). A Formação Três Marias está estratigraficamente localizada no topo do referido grupo, e constitui uma espessa sequência sedimentar com relativa persistência lateral, representada por camadas de arenitos arcóscicos de granulometria fina a muito fina, intercalados de siltitos arcóscicos com cor cinza-esverdeados e violáceos, ricos em quartzo, feldspato e minerais pesados, como óxidos de ferro, turmalina, zircão, epídoto e granada, com uma idade aproximada de 600-650 Ma e as suas bancadas de arenitos apresentam uma esfoliação esferoidal típica aquando da sua alteração (Trindade, 2010; Ribeiro, 2010; Costa *et al.*, 2011). Os marcadores deposicionais da Formação Três Marias são caracterizados, essencialmente, pelo carácter discordante erosivo, sendo ainda marcados pela ausência de deformações significativas, em consequência, da relativa estabilidade tectónica do compartimento central do Cratão de São Francisco durante a atuação dos processos de sedimentação.

### 3. Metodologia

#### 3.1. Amostragem

A amostragem efetuada na área em estudo foi estabelecida com base nas conclusões obtidas a

partir de um estudo de diagnóstico realizado pela empresa de consultadoria *Golder Associates* (*Golder Associates*, 2007a), que dividiu a área aluvionar sobre a influência da Votorantim Metais S. A. em três zonas específicas (Fig. 4), designadas de:

- Área A1: Leito e margens do córrego Consciência (0,98 ha);
- Área A2: Planície aluvionar do córrego Consciência (2,707 ha);
- Área A3: Bacia de acumulação das aluviões, correspondente à parte da bacia de drenagem do córrego Grota Seca (0,51 ha);

De forma a se proceder a uma avaliação assertiva da concentração de elementos metálicos oriundos das atividades da Votorantim Metais S.A., foram amostrados pontos, a montante e fora da influência da unidade industrial distados da mesma, numa área designada por AO. Esta área foi definida nas margens direita e esquerda do córrego Consciência, representando assim o *background* geoquímico da área em estudo (Fig. 4).

Os sedimentos foram recolhidos, em dois períodos sazonais distintos, nomeadamente nas



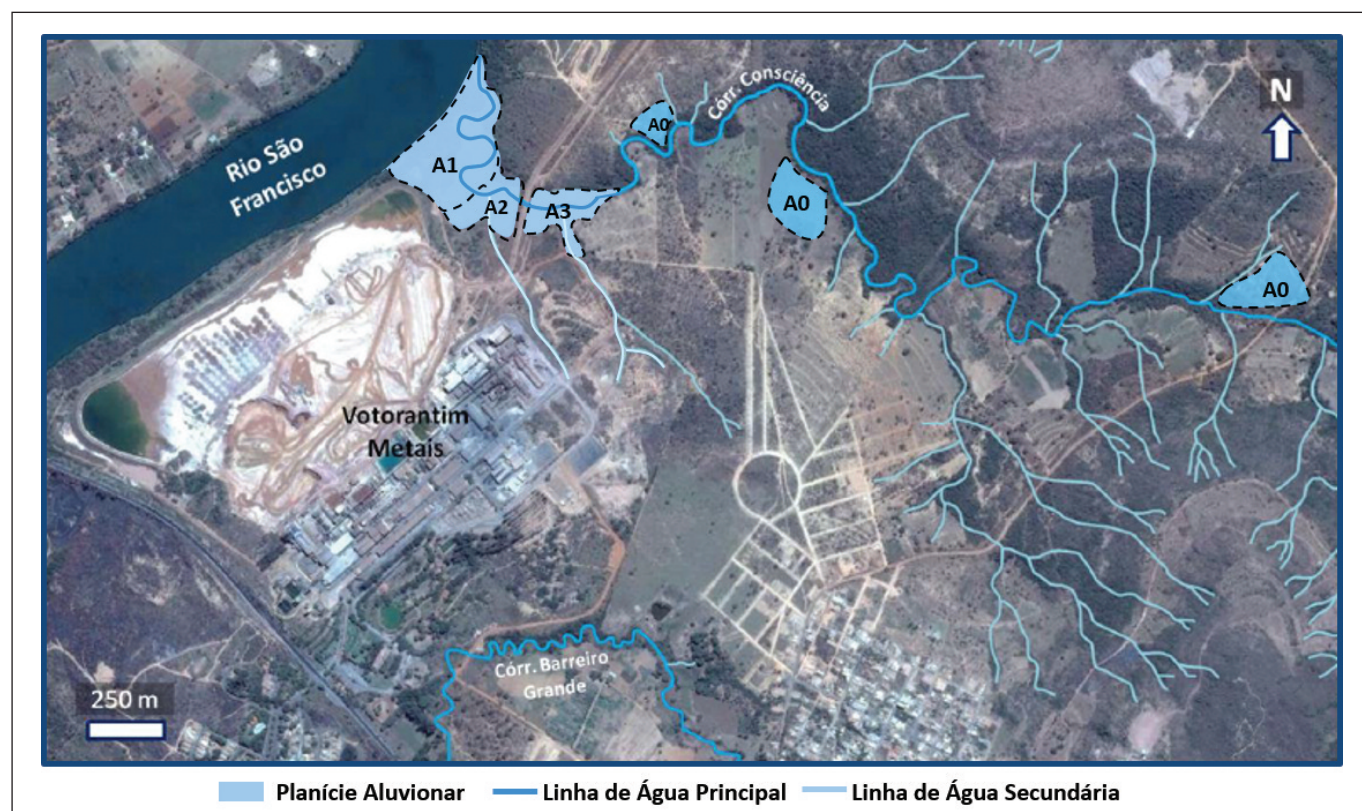


Figura 4 – Áreas consideradas contaminadas na envolvente da Votorantim Metais S.A (Google Earth, imagens de 20.0.2013 em 18.05.2016).

Figure 4 – Areas considered contaminated in the surroundings of Votorantim Metais S.A (Google Earth, images of 20.0.2013 on 05.18.2016).

estações de seca e de chuva, com recurso a trado e, maioritariamente, em três profundidades diferentes (0 a 20 cm, 20 a 40 cm e 40 a 60 cm), pretendendo-se assim conhecer em profundidade os teores em elementos metálicos superiores aos considerados críticos e a forma química em que ocorrem. Para algumas amostras, dada a sua localização nas margens do córrego, e tendo em conta o maior dinamismo químico, a camada superficial de 0 a 20 cm foi ainda subdividida em amostras de 5 cm, sendo que em cada local de amostragem, foram recolhidas três amostras de forma a ser possível a obtenção de uma amostra compósita o mais representativa possível. Para o caso das amostras da margem que se encontravam imersas periodicamente, foi feita a recolha com recurso a uma draga manual do tipo *Shipeck*, (com vara) e os sedimentos depositados em zonas mais profundas do leito do córrego foram amostrados com apoio de uma draga manual do tipo *Shipeck* (suspensa) ou com um *corer* de varas *Kajak*. Os pontos de amostragem encontram-se representados nas figuras 5 a 8 de acordo com as áreas consideradas como contaminadas pela *Golder Associates* (*Golder Associates*, 2007a).

### 3.2. Procedimento experimental

Os sedimentos recolhidas no campo foram refrigerados, após quarteamento para obtenção de subamostras que foram secas a 60°C em estufa ventilada (*Beschickung – Loading Modell 100-800 Memmert*) até o peso se tornar constante. Após secagem, as amostras de sedimentos foram colocadas em exsiccador até ser atingida a temperatura ambiente, sendo posteriormente moídas em moinho de ágata (*Siebtechnik*), com argolas para as amostras com maior quantidade e com bolas para amostras com menor volume, tendo sido nesta subamostras realizados os ensaios químicos.

A determinação do grau de contaminação dos sedimentos foi realizada após a identificação dos principais elementos contaminantes, obtida por digestão biácida (HCl: 3ml e  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 5ml), também designada por *Aqua Regia*, e posterior quantificação em ICP-OES (U.S.EPA, 2007). Os teores obtidos foram comparados com os níveis de referência admitidos no Estado de Minas Gerais (CONAMA, 2012) que, por sua vez, são adaptados dos valores de referência canadianos para a proteção da vida aquática



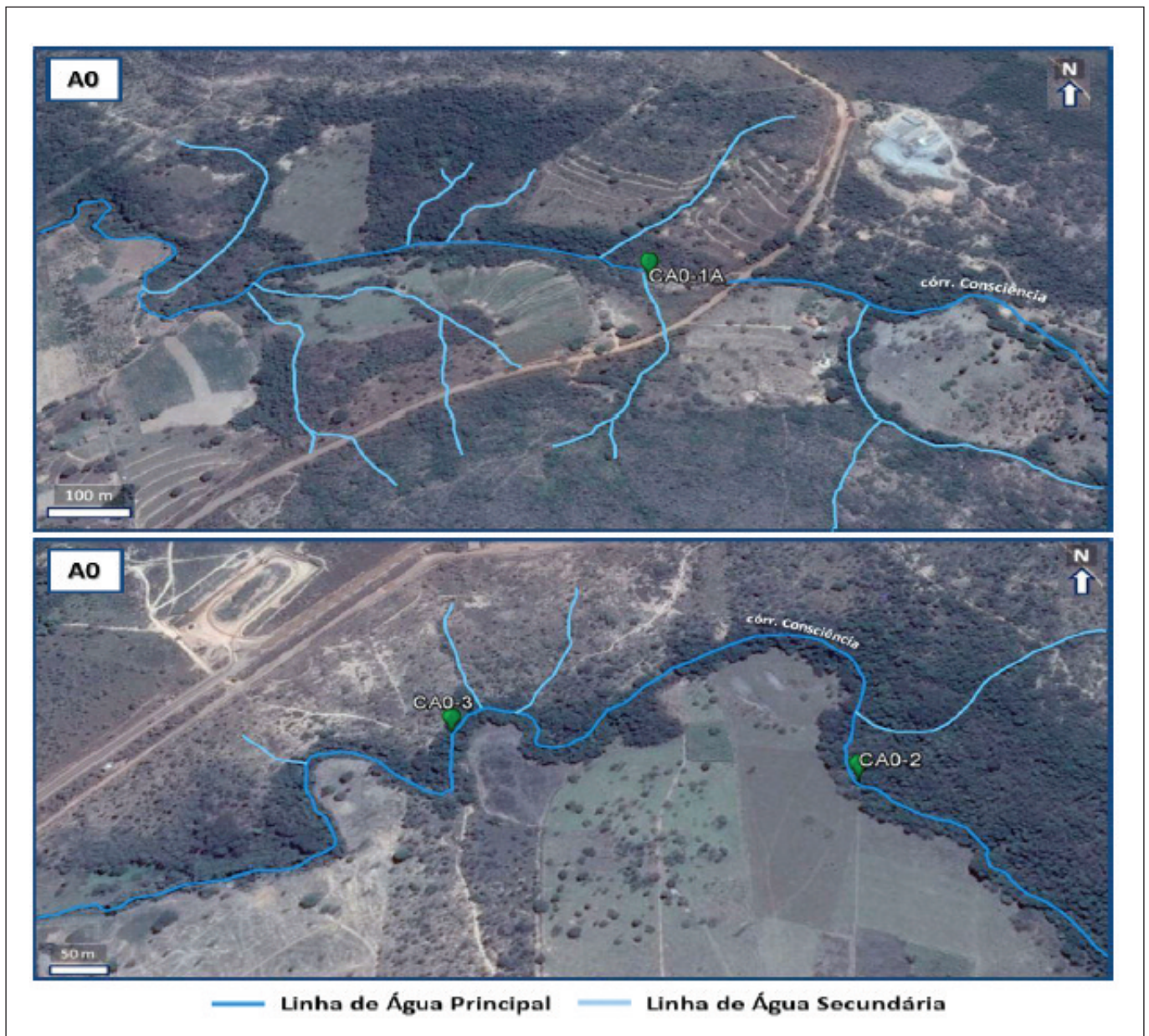


Figura 5 – Localização dos pontos de amostragem dos sedimentos na área AO (Google Earth, imagens de 20.0.2013 em 18.05.2016).

Figure 5 – Location of sediment sampling points in the AO area (Google Earth, images of 20.0.2013 on 05.18.2016).

(Environmental Canada). Com base nos valores de referência conhecidos, classificaram-se os dados dos teores obtidos segundo dois níveis de perigosidade (CONAMA, 2012):

- Nível 1 – correspondendo ao limiar abaixo do qual não se esperam efeitos nefastos para a vida aquática (o que equivale ao Valor de Qualidade de Referência – VQR);
- Nível 2 – que se adequa ao limiar acima do qual se esperam efeitos nefastos à biota (referido posteriormente como Valor Crítico – VC).

As análises laboratoriais foram realizadas no Laboratório de Biogeoquímica Ambiental – AmbiTerra da Universidade de Évora e no Laboratório do Departamento de Geociências que integram ambos, o Departamento de Geociências da Universidade de Évora.

#### 4. Resultados e Discussão

##### 4.1. Variação espacial e temporal da contaminação

A partir da determinação do grau de contaminação, foram identificados como elementos de maior



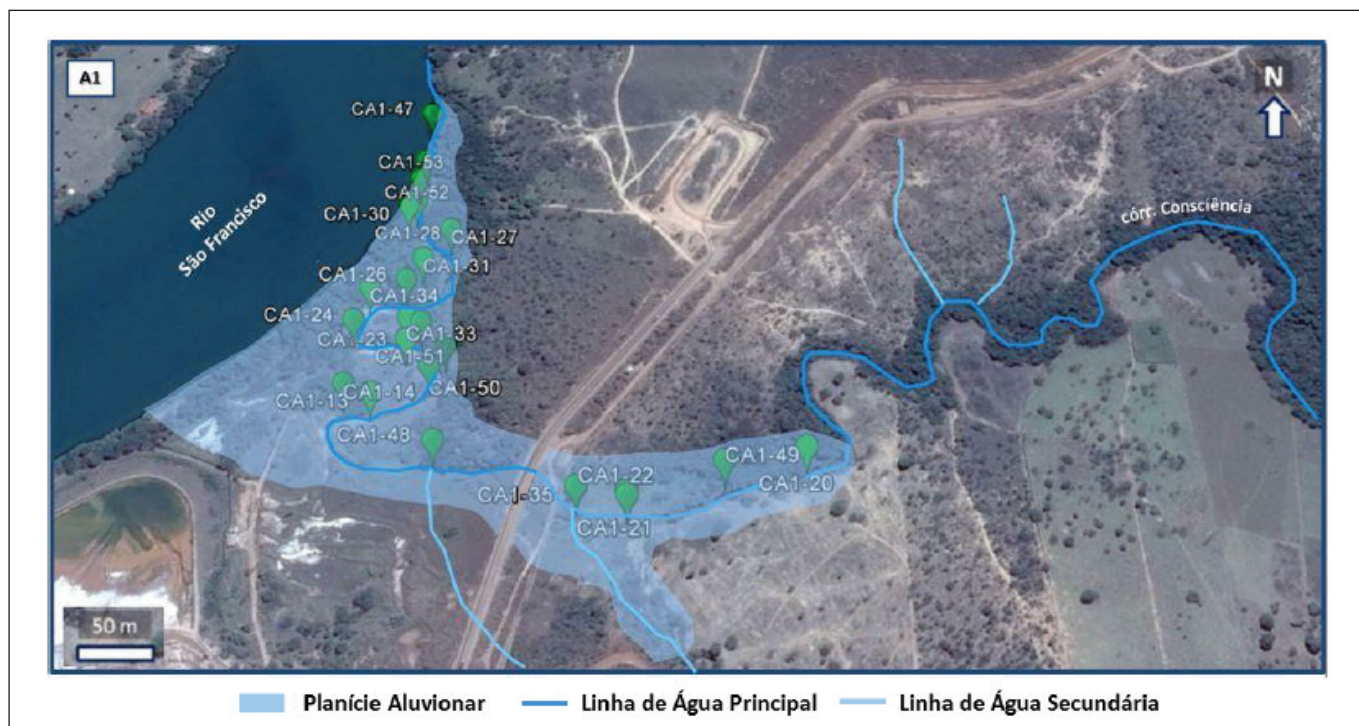


Figura 6 – Localização dos pontos de amostragem dos sedimentos na área A1 (Google Earth, imagens de 20.0.2013 em 18.05.2016).

Figure 6 – Location of sediment sampling points in area A1 (Google Earth, images of 20.0.2013 on 05.18.2016).

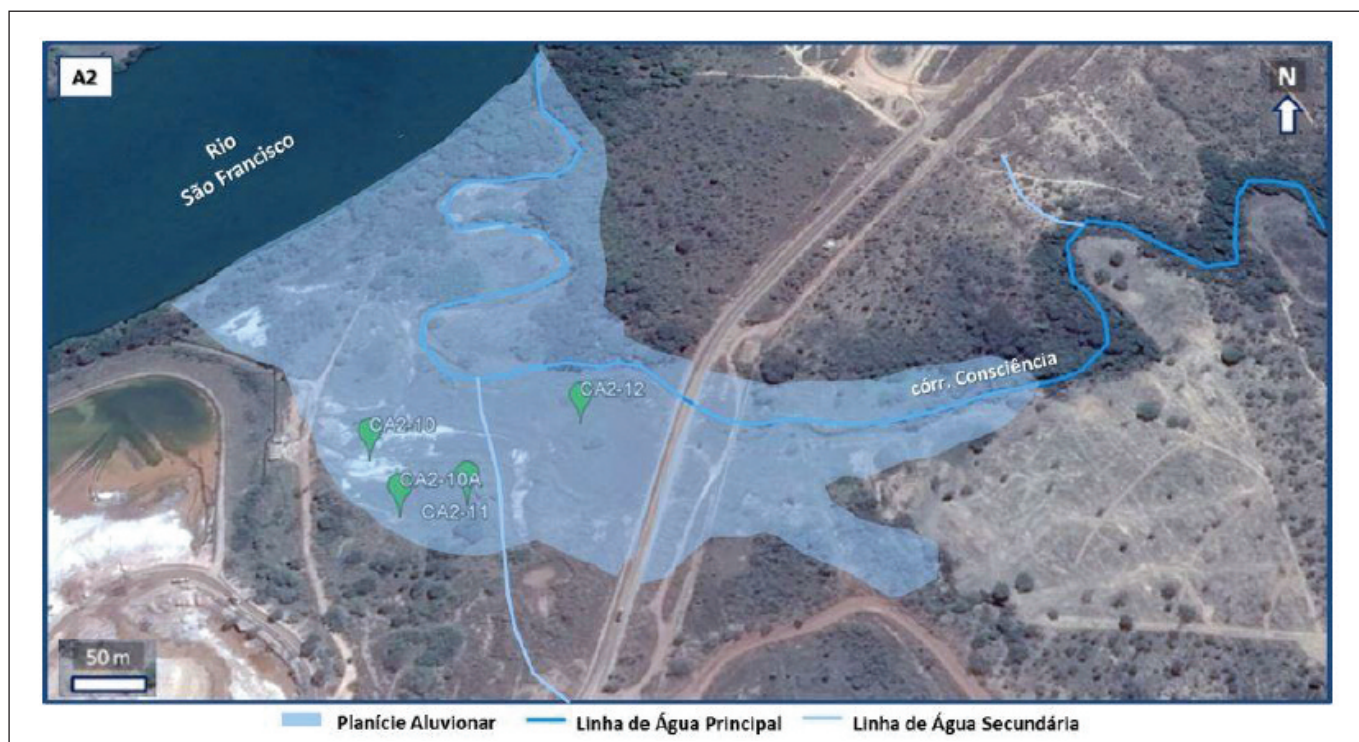


Figura 7 – Localização dos pontos de amostragem dos sedimentos na área A2 (Google Earth, imagens de 20.0.2013 em 18.05.2016).

Figure 7 – Location of sediment sampling points in area A2 (Google Earth, images of 20.0.2013 on 05.18.2016).





Figura 8 – Localização dos pontos de amostragem dos sedimentos na área A3 (Google Earth, imagens de 20.0.2013 em 18.05.2016).

Figure 8 – Location of sediment sampling points in area A3 (Google Earth, images of 20.0.2013 on 05.18.2016).

expressividade e, consequentemente, mais alta perigosidade ambiental o Cd, o Pb e o Zn. Foram definidos teores muito superiores ao do valor crítico, de acordo com as normas ambientais vigentes no Estado de Minas Gerais (Tabela 1), em todas as áreas analisadas (A1, A2 e A3), comparativamente com a área de *background* ou de fundo (AO) (Fig. 9).

Por outro lado, observou-se um aumento generalizado dos teores dos elementos em profundidade nos sedimentos recolhidos nas três áreas contaminadas, referenciadas como A1, A2 e A3. De facto, estas áreas apresentam maior acumulação de sedimentos aluvionares com elevado teor de humidade, tonando-se assim mais fácil o transporte dos elementos metálicos pelos processos de difusão e/ou advecção ao longo da coluna sedimentar através da água intersticial e subterrânea.

Considerando-se as diferentes camadas verticais de sedimentos amostradas e a sua análise química poder-se-á concluir que os teores nos elementos analisados variam com a profundidade. Verificando-se que os sedimentos recolhidos nas épocas de seca e de chuva apresentam comportamentos distintos para os seguintes elementos Cd, Pb e Zn:

- 1) Concentrações mais elevadas à superfície, com tendência ao decréscimo em profundidade – durante a época da seca;

- 2) Concentrações menores à superfície, com tendência ao aumento em profundidade – durante a época das chuvas.

Os comportamentos expressos variam de acordo com o elemento analisado, sendo que para cada um deles são verificados, no geral, os dois comportamentos já descritos.

#### 4.2. Fatores de enriquecimento

A determinação e caracterização da amplitude da contaminação no local em análise, considerando-se os teores obtidos na digestão parcial (*Aqua Regia*), foram realizadas através do cálculo do fator de enriquecimento. Um depósito mineral de um dado elemento representa, assim, uma concentração geoquímica anômala, em referência ao teor médio da crosta ou “clarke” que, por exemplo, para o ferro é 58000 ppm (58%), 1 ppm para o volfrâmio e 2 ppb (0,002 ppm) para o ouro.

O fator de enriquecimento corresponde a uma razão padronizada com os valores de referência ao teor médio da crosta *clarke* para as rochas parentais segundo Kabata-Pendias (2001). No entanto, o trabalho tem como objetivo a utilização da comparação entre os valores de concentração anômala e os da

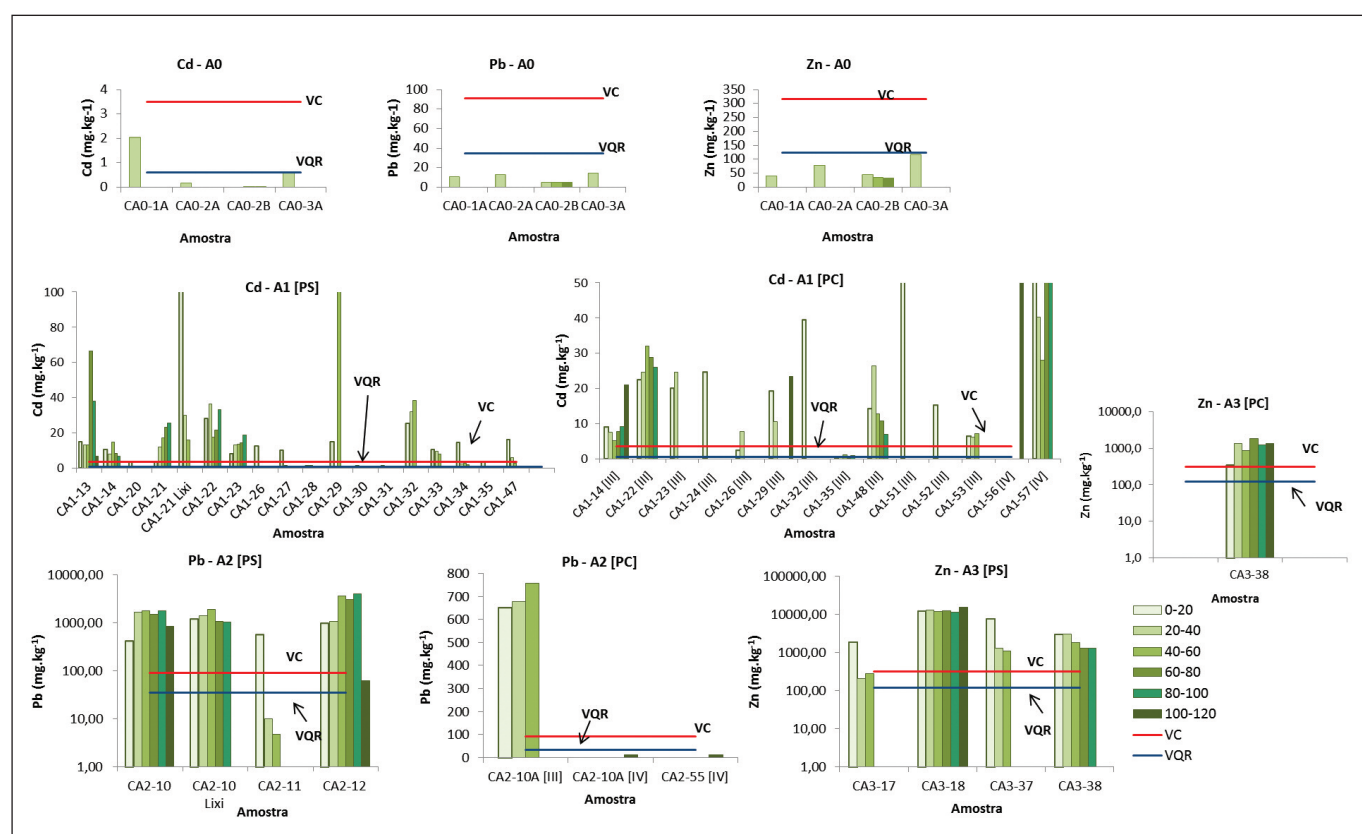


Figura 9 – Comparação dos teores obtidos por digestão parcial para os principais contaminantes da área nas amostras seca (PS) e chuva (PC) com os valores legais locais.

Figure 9 – Comparison of the contents obtained by partial digestion for the main contaminants of the area in the dry (PS) and rain (PC) samples with local legal values.

Tabela 1 – Valores de Intervenção admitidos pela legislação CONAMA, 2012.

Table 1 – Intervention values admitted by CONAMA legislation, 2012.

Valores de Intervenção CONAMA, 2012 (mg.kg <sup>-1</sup> )								
Aluviões		As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Branco	Normal	<5,9	< 0,6	< 33	< 17	< 14	< 8,4	< 58
Amarelo	Intermédio			33-37,3	17-35,7	14-18	8,4-35	58-123
Laranja	Atenção	5,9-17	0,6-3,5	37,3-90	35,7-197	18-35,9	35-91,3	123-315
Vermelho	Crítico	> 17	> 3,5	> 90	> 197	> 35,9	> 91,3	> 315

área de referência AO, e não à sua confrontação com os valores das rochas parentais, recorrendo assim à definição de fator de enriquecimento proposta por Lee *et al.* 1997 (in Nude *et al.*, 2011; Pinho, C., 2013; Martins, L., 2014; Dias, N., 2014). O cálculo do fator de enriquecimento é assim realizado através da utilização do Fe como padronizador das amostras, segundo a equação:

$$FE = (Me/Fe)_{amostra} / (Me/Fe)_{padrão}$$

Onde: “(Me/Fe) amostra” corresponde à razão entre um determinado elemento metálico e o ferro na amostra e “(Me/Fe) padrão” equivale à razão entre o metal e o ferro no padrão comparativo.

O cálculo foi efetuado considerando-se os valores médios de, cada elemento em, todas as amostras da área AO, de forma a minimizar possíveis erros relacionados com enriquecimentos pontuais em algumas amostras e identificação de uma aproximação real da contaminação local. Os

resultados foram classificados segundo cinco categorias, representadas na Tabela 2.

Na figura 10 estão representados graficamente os resultados obtidos para o fator de enriquecimento calculado para todos os sedimentos analisados.

A leitura da figura 10 permite reconhecer claramente os elementos mais enriquecidos na área em estudo. Da análise identificaram-se os elementos

Cd e Zn como os principais contaminantes dos sedimentos, destacando-se ainda o Pb com enriquecimentos muito elevados a extremamente elevados em todas as áreas estudadas. O As apresenta valores de enriquecimento significativo para as áreas A1 e A3, porém, na área A2 destacam-se enriquecimentos significativos a extremamente elevados. O Cu e o Mn apresentam valores de enriquecimento mode-

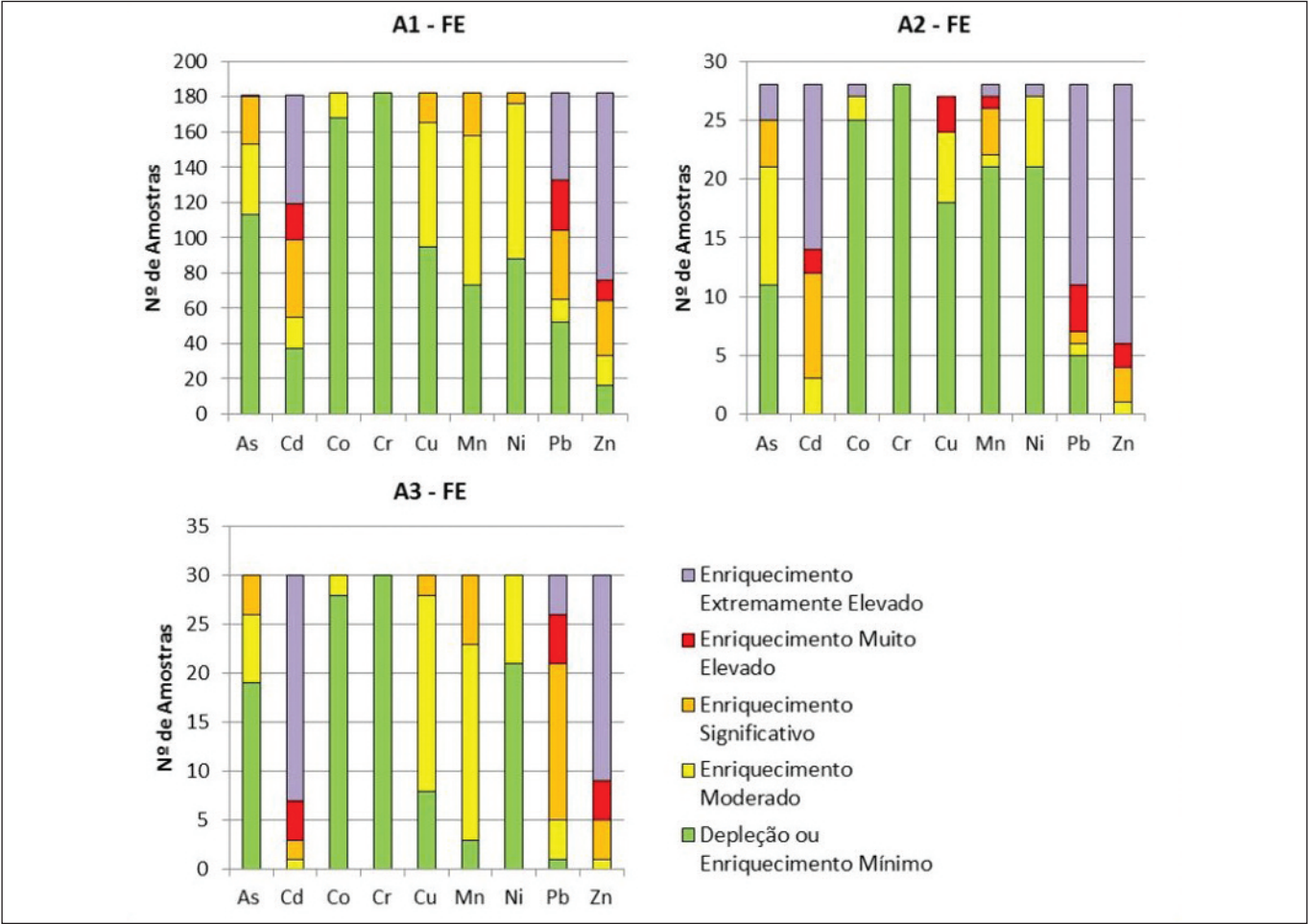


Figura 10 – Categorias do Fator de Enriquecimento (FE) nos sedimentos da área em estudo.  
Figure 10 – Enrichment factor (FE) categories in the sediment of the study area.

Tabela 2 – Categorias de Classificação do Fator de Enriquecimento.  
Table 2 – Categories of Classification of Enrichment Factor.

Categorias de classificação do Fator de Enriquecimento	
< 2	Depleção ou Enriquecimento Mínimo
2-5	Enriquecimento Moderado
5-20	Enriquecimento Significativo
20-40	Enriquecimento Muito Elevado
> 40	Enriquecimento Extremamente Elevado



rados a significativos nas áreas A1 e A3, sendo muito elevados a extremamente elevados na área A2, contudo, em amostras pontuais. O Co e o Ni apresentam valores mínimos a moderadamente enriquecidos, à exceção de uma situação pontual na área A2, onde os valores de enriquecimento são extremamente elevados, enquanto para o Cr está presente com enriquecimento mínimo em todas as áreas.

A figura II transmite uma visão mais global dos enriquecimentos identificados, tendo sido realizado o somatório das ocorrências para cada área estudada e cada classe de referências, independentemente dos elementos analisados. Assim, verifica-se a ocorrência de enriquecimentos elevados a extremamente elevados em todas as áreas, com a área A1 e A2 a apresentar maior número de amostras com esta classe de enriquecimento (essencialmente em Cd, Pb e Zn). Os menores enriquecimentos, designados de mínimo, moderado e significativo são identificados na sua maior parte nos sedimentos que integram as áreas A1 e A3.

#### 4.3. Distribuição espacial da contaminação em profundidade

De forma a se obter uma visualização geral dos níveis de contaminação em profundidade foram elaborados mapas da sua distribuição espacial na zona aluvionar para todas as amostras e todos os ele-

mentos analisados, considerando as duas épocas de amostragem, ou seja a da seca e a da chuva, cujas escalas adotadas de avaliação vão de encontro aos limites considerados para cada elemento no relatório CONAMA, (2012). Para a elaboração dos mapas de distribuição espacial, procedeu-se à interpolação dos dados obtidos em laboratório, recorrendo ao *software SURFER12*, com recurso à interpolação pelo processo de *krigagem*.

Na análise do elemento Zn, principal contaminante da área (Fig. II), apuraram-se concentrações em Zn muito superiores às tidas como referência em todas as profundidades amostradas, com teores em algumas amostras cerca de 600 a 900 vezes superior ao limite legislado (CONAMA, 2012). Da análise da figura 12 é possível verificar a ocorrência de teores mais próximos do valor crítico (valor admitido como limite pela legislação em vigor) nas amostras recolhidas mais próximas do córrego/ribeiro Consciência, sugerindo possíveis efeitos de diluição, que serão mais evidentes na época da chuva, indicativos de processos de atenuação natural por efeito de diluição de contaminantes pela linha de água.

O caso do elemento Zn corresponde à situação mais gravosa, no entanto, a elaboração dos mapas de distribuição espacial dos restantes elementos e a caracterização geoquímica elaborada evidenciaram ocorrências de teores elevados em todos os elementos analisados, com efeitos de diluição mais notórios

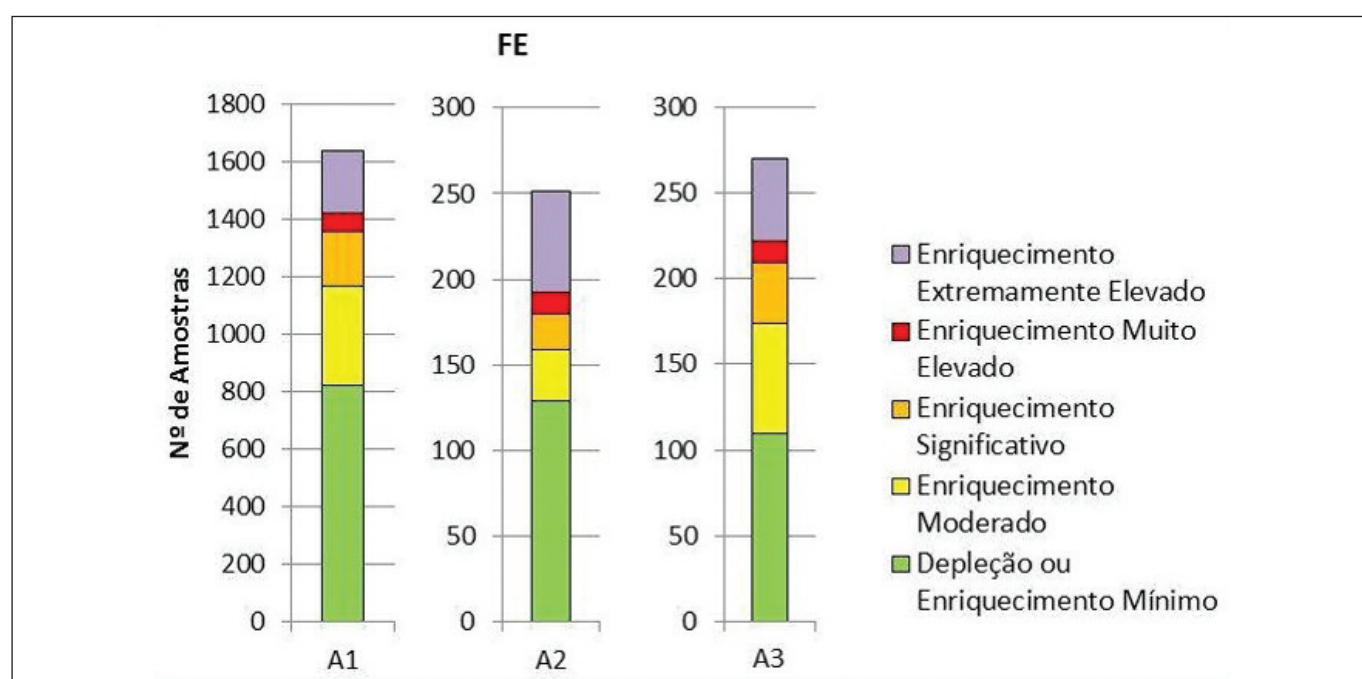


Figura II – Somatório do número de ocorrências nos sedimentos em cada categoria do Factor de Enriquecimento (FE).

Figure 11 – Sum of the number of occurrences in the sediment in each category of Enrichment Factor (FE).

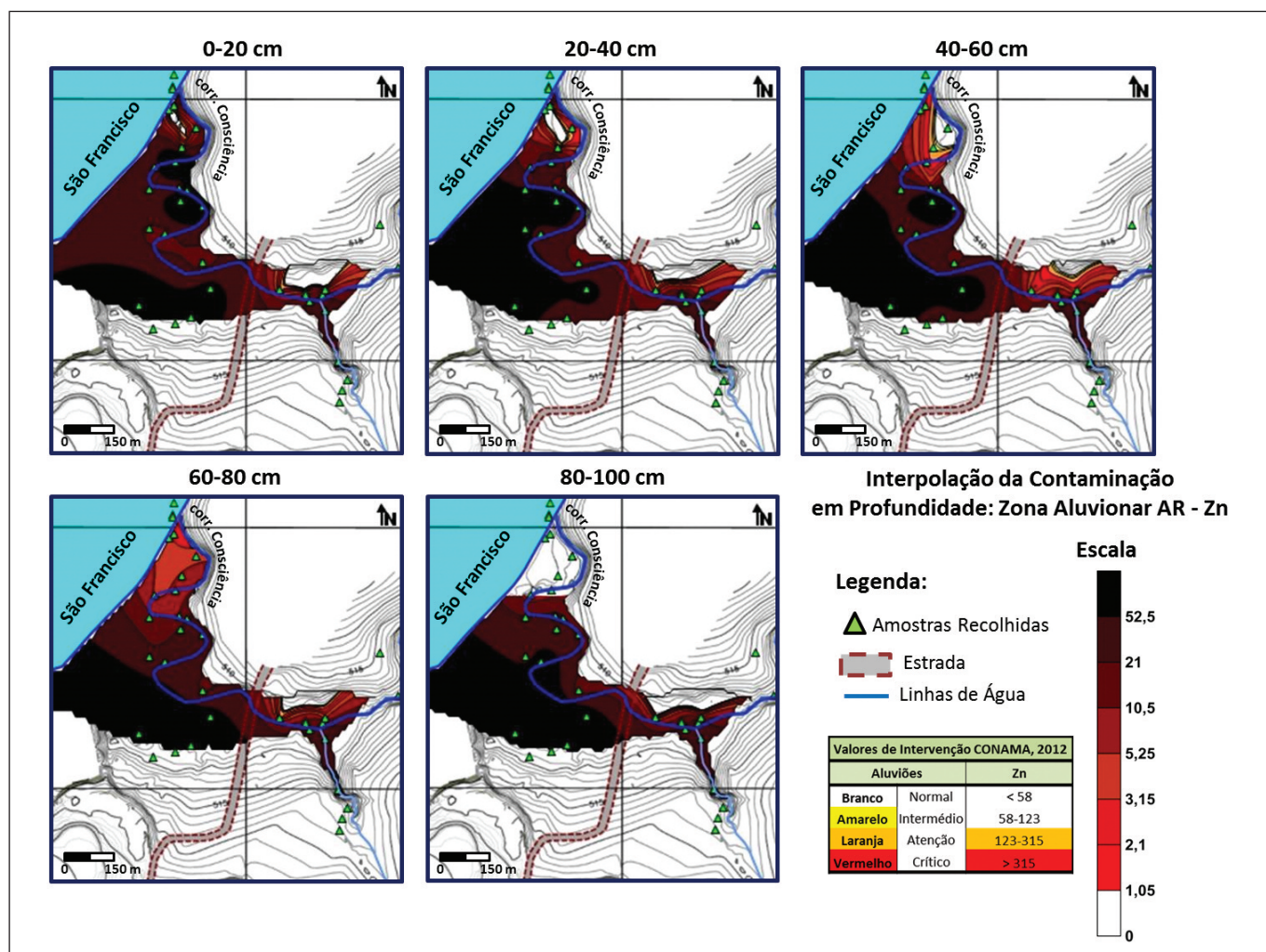


Figura 12 – Distribuição Espacial da Contaminação em Profundidade: Zona Aluvionar Dig. Aqua Regia – Zn.

Figure 12 – Spatial Distribution of the Deep Contamination: Aluvionar Zone Dig. Aqua Regia – Zn.

em alguns elementos como o As, o Cr, o Cu, e o Ni, com o Cd, o Pb e o Zn a apresentarem efeitos de atenuação natural menos expressivos.

#### 4.4. Proposta de remediação

Tendo em conta os níveis de contaminação identificados e reconhecida a elevada mobilidade dos contaminantes através da variação sazonal dos teores à superfície e em profundidade, é desaconselhada a dragagem dos sedimentos contaminados como técnica de remediação. Consequentemente, a remediação da zona aluvionar deve passar pela aplicação *in situ*, porém, a sua aplicação preferencial deverá ocorrer durante a época de seca.

Uma vez que a área se encontra contaminada por diferentes elementos potencialmente tóxicos, com elevados teores, propõe-se a aplicação de técnicas *capping*, que corresponde a uma técnica de isolamento,

decapagem e remoção da camada superficial contaminada e a colocação de uma camada drenante de solo vegetal, para além da construção de uma barreira reativa permeável, como ensaio piloto. Esta última técnica permitirá a remoção dos elementos contaminantes da água à medida que esta flui através de uma barreira construída com materiais selecionados para promover a reação química de remoção e/ou estabilização dos contaminantes. Tendo em conta os custos de instalação, sugere-se a implementação de uma configuração em *funnel and gate*, com construção de zonas impermeáveis laterais à barreira permeável central de forma a garantir que o fluxo da água subterrânea é direcionado para a zona reativa.

#### 5. Conclusão

Da análise por digestão parcial identificaram-se como elementos com maior expressividade na sua

concentração e, consequentemente, perigosidade ambiental, o Cd, o Pb e o Zn, caracterizados por teores muito superiores ao valor crítico, de acordo com as normas ambientais vigentes no Estado de Minas Gerais. Da comparação dos teores obtidos com os períodos sazonais considerados (seca e chuva), verificou-se uma ligeira diminuição dos teores na amostragem da chuva à superfície, comportamento que se poderá dever ao aumento do caudal do córrego/ribeiro e da sua capacidade de lixiviação dos materiais, com consequente mobilização de elementos mais solúveis à superfície. Esta mobilização expressou-se por um aumento significativo dos teores de todos os elementos metálicos analisados em direção à superfície durante a época da chuva e em profundidade durante a época seca, evidenciando assim circulação vertical de fases móveis através dos materiais sedimentares que constituem a base/leito da linha de água. A partir do cálculo do fator de enriquecimento verificou-se para as áreas A1, A2 e A3, como anteriormente comprovado pela análise dos dados da digestão parcial, enriquecimentos elevados, essencialmente em Cd, Pb e Zn, mas também em As e Co, porém, em menor escala. A distribuição espacial do teor em contaminantes a diferentes profundidades revelou níveis críticos, particularmente, nas camadas mais superficiais para todos os elementos analisados, contudo, com algum decréscimo em profundidade, e ocorrência, do efeito de diluição nas áreas mais próximas ao córrego/ribeiro com teores mais reduzidos. No entanto, a apresentarem-se ainda acima dos valores legislados para a maioria dos elementos dos quais se destacou o Zn, o que poderá sugerir possíveis processos de atenuação natural.

A proposta de remediação para a área em estudo, tendo em conta os níveis de contaminação identificados, a sua elevada mobilidade e variação sazonal, não passará pela dragagem dos sedimentos contaminados. A remediação da zona aluvionar terá de ser baseada em técnicas de remediação *in situ*, preferencialmente aplicadas na época da seca. Sugerindo-se como as mais adequadas as técnicas de *capping*, e a construção de uma barreira reativa permeável com configuração em *funnel and gate*, acompanhada pela construção de zonas impermeáveis laterais à mesma de forma a garantir a sua maior eficácia.

## 6. Agradecimentos

Os autores agradecem à Votorantim Metais S.A., pelo financiamento do projecto "Proposta de

estratégia de remediação da área dos córregos Consciência e Barreiro Grande - Fase 2."

## Bibliografia

- C. Pinho (2013) - "Avaliação geoquímica de ambientes contaminados pela extração mineira em duas distintas regiões geológicas e climáticas." Tese de Mestrado em Engenharia Geológica, Universidade de Évora, 231 p.
- Cappuyns, V., Swennen, R. e Nicolaes, M. (2007) - "Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach." *Journal of Geochemical Exploration*. 93: pp. 78-90.
- Carvalho, G. (2008) - "Determinação preliminar de parâmetros construtivos de barreiras reativas permeáveis com recurso a colunas para remediação de crómio com ferro zerovalente." Dissertação de Mestrado em Engenharia Geotécnica e Geoambiente, Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), (Porto, Portugal), 189 p.
- CONAMA (2012) - Resoluções do CONAMA: Resoluções vigentes publicadas entre Setembro de 1984 e Janeiro de 2012. Ministério do Meio Ambiente, Brasília, 1125 p.
- Costa, R. D., Knauer, L. G., Prezotti, F. P. S., Paula, F. L., Duarte, F. T., Teixeira, L. F. (2011) - "Mapa Geológico folha Três-Marias" - SE.23-Y-B-III Escala 1:100.000. Ministério de Minas e Energia, CPRM - Serviço Geológico do Brasil, CODEMIG - Companhia de Desenvolvimento Econômico de Minas Gerais.
- Davidson, C.M., Hursthouse, A.S., Tognarelli, D.M., Ure, A. M., Urquhart, G. J., (2004) - "Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment." *Analytica Chimica Acta*. 508 (2), pp.193-199.
- Dias, N. (2014) - "Estudo Biogeoquímico e Estratégias de Recuperação de Solos com Teores Críticos de Metais Pesados, sob a Influência de uma Unidade de Tratamento Metalúrgico, nas Bacias de Drenagem de Dois Afluentes do Rio São Francisco (Minas Gerais, Brasil)." Tese de Mestrado em Ciências e Tecnologias da Terra, da Atmosfera e do Espaço, Universidade de Évora, Évora, 231p.
- Golder Associates (2007a) - "Diagnóstico Geoquímico da Área Industrial da Votorantim Metais - Unidade Três-Marias." Golder Associates Brasil Consultoria e Projectos Ltda.
- Kabata-Pendias, A. (2001) - "Trace elements in soils and plants." CRC press, 3<sup>a</sup>ed.
- Lu, A., Zhang, S., Shan, X., Wang, S., Wang Z., (2003) - "Application of microwave extraction for the evaluation of bioavailability of rare earth elements in soils." *Chemosphere*. 53: pp. 1067-1075.



- Martins, L. (2014) – “Avaliação geoquímica do impacto da dragagem de sedimentos de uma linha de água com elevadas concentrações de metais pesados, em clima tropical seco.” Tese de Mestrado em Ciências e Tecnologia da Terra, da Atmosfera e do Espaço. Especialização: Reabilitação de Ambientes Degradados, Universidade de Évora, (Évora, Portugal), 434p.
- Nude, P. M., Foli, G., Yidana, S. M. (2011) – “Geochemical Assessment of Impact of Mine Spoils on the Quality of Stream Sediments within the Obuasi Mines Environment, Ghana.” *International Journal of Geosciences*, n.2, pp. 259-266.
- Oliveira, M. R. (2007) – “Investigação da Contaminação por Metais Pesados da Água e do Sedimento de Corrente nas margens do Rio São Francisco e tributários, a jusante da Represa da Cemig, no município de Três-Marias, Minas Gerais.” Tese de Doutorado em Geologia Económica e Aplicada, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil (Minas Gerais, Brasil), 150 p.
- Ribeiro, E. V. (2010) – “Avaliação da qualidade da água do rio São Francisco no segmento entre Três Marias e Pirapora-MG: Metais pesados e atividades antropogênicas.” Tese de Mestrado em Geografia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 196 p.
- Reis, E., Lodolo, A., Miertus, S. (2007) – “Survey of sediment remediation technologies.” International Centre for Science and High Technology. Em: <http://www.clu-in.org/download/contaminantfocus/sediments/Survey-of-sediment-remediation-tech.pdf> (consultado a 10.01.2017).
- Trindade, W. M. (2010) – “Concentração e distribuição de metais pesados em sedimentos do rio São Francisco entre Três-Marias e Pirapora/MG: Fatores naturais e antrópicos.” Tese de Mestrado em Geologia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil, 111 p.
- U.S.EPA (2007) – Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. Em: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf> (consultado a 15/11/2013).
- U.S.EPA (2008) – “Nanotechnology for Site Remediation Fact Sheet.” United States Environmental Protection Agency, Solid Waste and Emergency Response, 17 p.
- Wuana, R.A., Okieimen, F.E., (2011) – “Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation.” International Scholarly Research Network, ISRN Ecology, Article ID 402647, 20 pages. Doi:10.5402/2011/402647.